

⑤1

Int. Cl. 2:

C 03 C 3/06

①9

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 25 36 457 A 1

①1

Offenlegungsschrift 25 36 457

②1

Aktenzeichen:

P 25 36 457.2-45

②2

Anmeldetag:

16. 8. 75

④3

Offenlegungstag:

17. 2. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas, Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und Verwendung des synthetischen Quarzglases

⑦1

Anmelder:

Heraeus Quarzschmelze GmbH, 6450 Hanau

⑦2

Erfinder:

Rau, Karlheinz, Dr., 6450 Hanau; Simmat, Fritz, 6460 Gelnhausen; Mühlich, Albert, 6230 Frankfurt; Treber, Norbert, 6239 Kriefel

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 25 36 457 A 1

12. August 1975
PA-Dr.Hn/Mö

Heraeus Quarzschmelze GmbH

Patentanmeldung

"Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas, Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und Verwendung des synthetischen Quarzglases"

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas, auf eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und auf die Verwendung des synthetischen Quarzglases.

Für die Herstellung von Lichtleitfasern, die einen Kern und einen Mantel aufweisen, ist es insbesondere bei Verwendung von Quarzglas hoher Reinheit erwünscht, einen Mantelwerkstoff zur Verfügung zu haben, der einen niedrigeren Brechungsindex besitzt als der Kernwerkstoff. Zu diesem Zweck wurde in der französischen Patentanmeldung 2 208 127 vorgeschlagen, als Mantelwerkstoff entweder mit B_2O_3 oder mit Fluor dotiertes Quarzglas zu verwenden. Das Fluor-dotierte Quarzglas wird dabei in der Weise gewonnen, daß man SiF_4 oxidiert nach der Gleichung $SiF_4 + 2H_2O + O_2 = SiO_2 + 4HF$, wobei kleine Mengen Fluor in SiO_2 eingebaut werden sollen. Die Oxidation kann aber auch durch Reaktionsverfahren herbeigeführt werden, in welchen kein Wasserstoff oder H_2O zugegen ist, wie beispielsweise im Hochfrequenzplasma, damit sich keine Flußsäure bildet. Es ist einleuchtend, dass in der angegebenen Weise kein Fluor-dotiertes Quarzglas herstellbar ist, dessen Fluor-Dotierung

eine vorbestimmte Erniedrigung des Brechungsindex gegenüber dem vom Quarzglas hoher Reinheit bewirkt. So ist daher auch der Hinweis in der US-PS 3 869 194 zu verstehen, daß die erzielten Differenzen der Brechungsindices von Kern- und Fluor-dotiertem Mantel-Werkstoff einer Lichtleitfaser so gering sind, dass solche Fasern sich nicht für die optische Signalübertragung eignen.

Die Herstellung von synthetischem Quarzglas, das im wesentlichen frei von "Wasser" und damit frei von Absorptionsbanden bei Wellenlängen von 1, 4, 2, 2 und $2,7\text{ }\mu\text{m}$ ist - nachfolgend als "OH-Ionen-frei" bezeichnet -, ist aus der DT-PS1208 740 bekannt. Das OH-Ionen-freie Quarzglas wird durch Oxidieren einer wasserstoff-freien Siliziumverbindung in einem wasserstoff-freien, elementaren und/oder gebundenen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom und Abscheiden des Oxidationsproduktes als glasige Masse auf einem hitzebeständigen Träger gewonnen, wobei der Gasstrom durch einen induktionsgekoppelten Plasmabrenner hindurchgeleitet wird.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein reproduzierbares Verfahren zur Herstellung eines synthetischen, OH-Ionen-freien Quarzglases bereitzustellen, das einen vorgegebenen Brechungsindex von $n_D \leq 1,4570$ besitzt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von synthetischem, OH-Ionen-freiem Quarzglas durch Oxidieren einer wasserstoff-freien Siliziumverbindung in einem

wasserstoff-freien, elementaren und/oder gebundenen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom und Abscheiden des Oxidationsproduktes als glasige Masse auf einen hitzebeständigen Träger, wobei der Gasstrom durch einen induktionsgekoppelten Plasmabrenner hindurchgeleitet wird, erfindungsgemäss dadurch, dass zur Erzielung einer vorgegebenen Erniedrigung des Brechungsindex von synthetischem

- 3 -

Quarzglas in die Flamme des Plasmabrenners eine wasserstofffreie, sich in Hitze zersetzende, in Dampfform vorliegende Fluor-Verbindung, insbesondere Dichlordifluormethan (CCl_2F_2), in einer Menge von wenigstens 500 g/kg aufgebautes SiO_2 eingeleitet wird. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Fluor-Verbindung in Dampfform dem zur Aufrechterhaltung der Flamme des Plasmabrenners zugeführten Sauerstoff zuzusetzen. Um ein Abscheidungsprodukt zu erhalten, dessen Brechungsindex sich in einer vorgegebenen Weise ändern soll, wird vorteilhaft die Menge der zugesetzten Fluor-Verbindung während des Abscheidungsverfahrens erhöht oder erniedrigt. Verwendet man im Fall der Erhöhung der Menge der Fluor-Verbindung als Träger einen Stab aus synthetischem, OH-Ionen freiem Quarzglas, der während des Abscheidens des Fluor-dotierten synthetischen, OH-Ionen-freien Quarzglases relativ zum Plasmabrenner bewegt, beispielsweise rotiert, wird, so ist es möglich, auf diese Weise ein Vorprodukt für die Herstellung von Lichtleitfasern zu gewinnen, das aus einer Seele aus dem Trägerwerkstoff und einer Hülle aus Fluor-dotiertem synthetischen Quarzglas besteht. Eine parabelförmige Abnahme des Brechungsindex in der Hülle erhält man, wenn man mit zunehmender Dicke der Hülle die Menge der zugesetzten Fluor-Verbindung erhöht. Eine Lichtleitfaser wird dann durch Ausziehen eines solchen Vorproduktes hergestellt. Anstelle des Stabes aus synthetischem, OH-Ionen-freiem Quarzglas kann vorteilhafterweise auch ein Stab aus synthetischem Quarzglas verwendet werden, dessen Brechungsindex durch Zusatz von brechwerterhöhenden Metall-Ionen erhöht ist. Vorteilhafterweise wird ein dotierter Stab aus synthetischem Quarzglas verwendet, dessen Brechungsindex mit dem Abstand von der Stabachse abnimmt.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, einen Brenner mit drei konzentrisch mit Abstand zueinander angeordneten Quarzglasrohren zu verwenden, wobei das äussere Rohr das mittlere und das innere und das mittlere Rohr das innere Rohr überragt. Durch das innere Rohr wird das Arbeitgas und die Siliziumverbindung einschließlich der in Dampfform vorliegenden Fluor-Verbindung

- 4 -

709807/0615

- 4 -

zugeführt, durch den Zwischenraum zwischen innerem und mittlerem Rohr und zwischen mittlerem und äusserem Rohr ein Trenngas, vorzugsweise Sauerstoff. Gegenüber dem Stand der Technik zeichnet sich das erfinderische Verfahrens insbesondere dadurch aus, dass die Fluor-Dotierung des synthetischen Quarzglas nicht mehr einer Willkür unterworfen ist, sondern in bestimmter, vorgegebener Menge erfolgt. Brechungsindex-Erniedrigungen auf Werte von 1.4532 lassen sich für nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes synthetisches Quarzglas mühelos erreichen, womit sichergestellt ist, dass dieses Quarzglas auch für die Herstellung von Lichtleitfasern geeignet ist, und zwar insbesondere auch von solchen Lichtleitfasern, deren Kern aus Quarzglas hoher Reinheit besteht.

Anhand des in Figur 1 schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels einer Anlage wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

Mit der Bezugsziffer 1 ist ein Vorratsbehälter für SiCl_4 bezeichnet, aus dem mittels einer Dosierpumpe 2 über die Zuleitung 3 in eine beheizte Verdampferschale 4 das SiCl_4 gepumpt wird. In das die Verdampferschale enthaltende Gefäß 5 wird Sauerstoff über die Leitung 6 eingeleitet. Das im Gefäß 5 gebildete $\text{SiCl}_4\text{-O}_2$ -Gemisch wird über die Schliffverbindung 7,8 aus Quarzglas in den Plasmabrenner eingeleitet. Der Plasmabrenner wird gebildet aus einer Metallfassung 9, aus den drei Quarzglasrohren 10,11 und 12, die gegeneinander und gegen die Aussenatmosphäre in der Metallfassung abgedichtet sind. Um das freie Ende des Aussenrohres 12 ist die Induktionsspule 13 angeordnet, die von dem Hochfrequenzgenerator 14 gespeist wird. Über tangential angeordnete Leitungen 15,16,17 werden das Arbeitsgas und die beiden Trenngase T_1 , T_2 zugeführt. In das Gehäuse 18, das den Plasmabrenner enthält, ragt ein Quarzglasstempel 19, der als Träger dient und auf dem das Fluor-dotierte

- 5 -

709807/0615

- 5 -

synthetische Quarzglas abgeschieden wird. Der Stempel 19 ist über einen Halter 20 in eine Vorrichtung 21 eingespannt, die es ermöglicht, den Stempel während des Abscheidungsprozesses zu drehen und langsam zurückzuziehen, wie durch die Pfeile 22 und 23 angedeutet. Mittels der Positioniereinrichtung 24 ist es möglich, den Stempel 19 in allen drei Raumrichtungen im Hinblick auf die Plasmaflamme auszurichten.

Die Zündung des Plasmabrenners erfolgt in üblicher Weise. Dazu wird Argon über die Leitungen 15 eingeleitet und mittels eines Wolframstabes in dem Bereich der hochfrequent erregten Spule 13 das Argon "gezündet". Nach diesem Zündvorgang wird dem Argon langsam Sauerstoff zugesetzt und der Argon-Gehalt des Gemisches reduziert, bis schliesslich nur noch Sauerstoff zugeführt wird. Ebenso wird über die Leitungen 16, 17 als Trenngase T_1 und T_2 Sauerstoff zugeführt.

Sobald der Plasmabrenner ordnungsgemäss brennt, wird der Stempel 19 in die Flamme 25 gefahren und unter gleichzeitiger Rotation erwärmt. Bei Erreichung einer Temperatur von etwa 1900°C wird aus dem Gefäss 5 das gebildete dampfförmige SiCl_4 - O_2 -Gemisch in den Plasmabrenner eingeleitet und dem über die Leitung 15 eingeführten Sauerstoff nunmehr Dichlordifluormethan (CCl_2F_2) zugemischt, beispielsweise in einer Menge von 0,7 kg/h. Durch die hohe Temperatur der Plasmaflamme zersetzt sich das SiCl_4 und reagiert mit dem Sauerstoff zu SiO_2 , das sich auf dem Stempel 19 abscheidet und verglast. Auch das CCl_2F_2 wird durch die hohe Temperatur der Plasmaflamme zersetzt und Fluor, beispielsweise 5000 ppm, in das abgeschiedene glasige SiO_2 eingebaut.

Weil bei dem erfindungsgemässen Verfahren nur Gase oder Dämpfe verwendet werden, die frei von Wasserstoff sind, ist das Verfahrensprodukt, das Fluor-dotierte synthetische Quarzglas, OH-Ionen-frei.

- 6 -

709807/0615

Anstelle des Stempels 19 kann als Träger, wie in Figur 2 schematisch dargestellt, ein Stab 19' aus OH-Ionen-freiem synthetischen Quarzglas benutzt werden, der in Haltevorrichtungen 26, die längsverschiebbar sind und Vorrichtungen zum Rotieren des Stabes 19' enthalten (Pfeile 27,28), eingespannt ist. Das Fluor-dotierte synthetische Quarzglas wird dann als Hülle 29 auf dem Stab 19' abgeschieden. Das so gewonnene Verfahrensprodukt kann als Vorprodukt dann direkt zu einer Lichtleitfaser ausgezogen werden.

Die Verwendung eines Plasmabrenners mit drei konzentrisch zueinander angeordneten, abgestuften Quarzglasrohren, von denen das äussere Rohr das mittlere und das innere, das mittlere Rohr das innere überragt, und das Umspülen des inneren und mittleren Rohres mit jeweils einem Trenngas, vorzugsweise mit Sauerstoff, hat den Vorteil, dass sich kein SiO_2 an dem Brenner ansetzen kann.

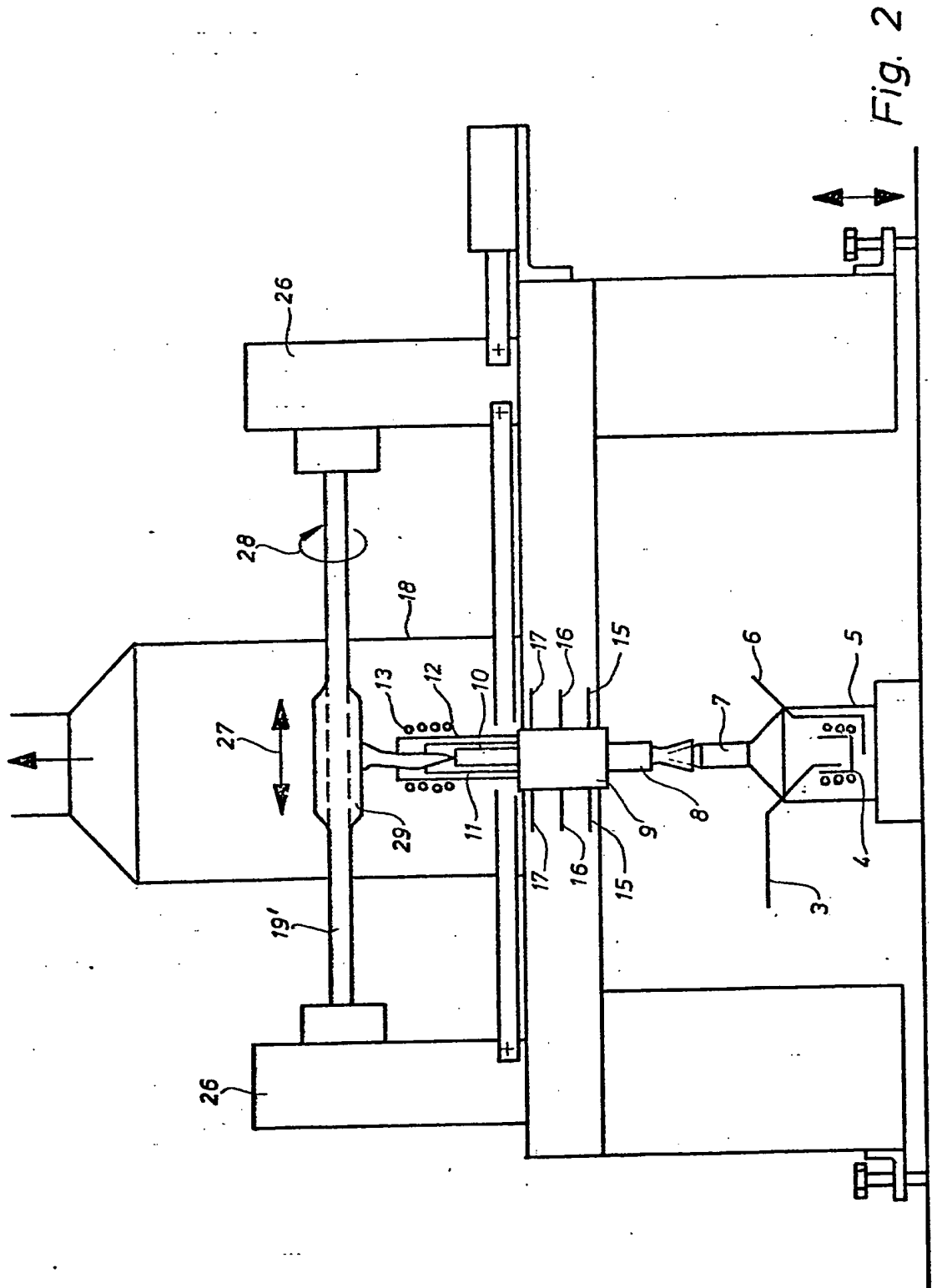
Patentansprüche

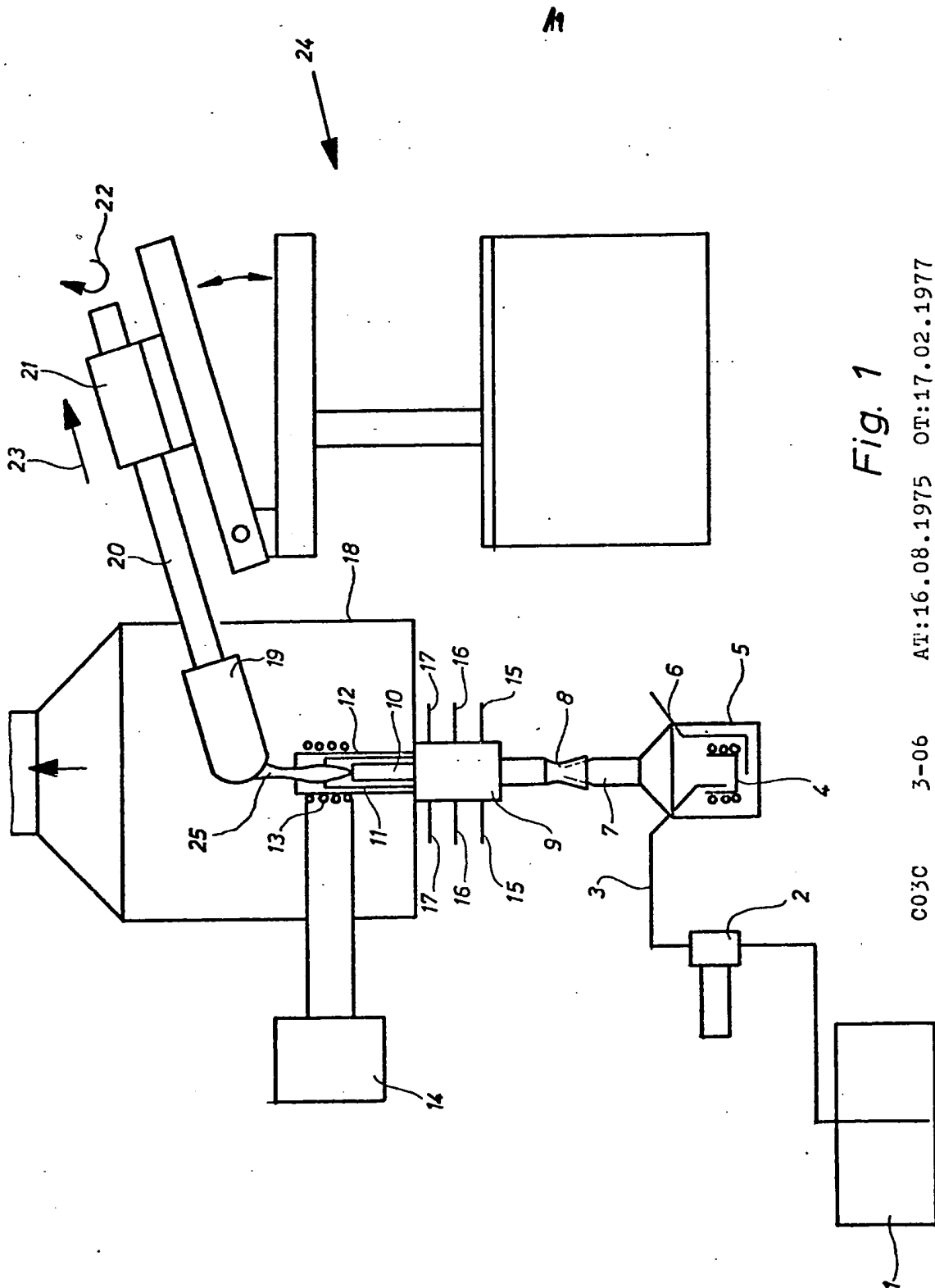
1. Verfahren zur Herstellung von synthetischem OH-Ionen-freiem Quarzglas durch Oxidieren einer Wasserstoff-freien Siliziumverbindung in einem Wasserstoff-freien, elementaren und/oder gebundenen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom und Abscheiden des Oxidationsproduktes als glasige Masse auf einem hitzebeständigen Träger, wobei der Gasstrom durch einen induktionsgekoppelten Plasmabrenner hindurchgeleitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzielung einer vorgegebenen Erniedrigung des Brechungsindex von synthetischem Quarzglas in die Flamme des Plasmabrenners eine wasserstoff-freie, sich in Hitze zersetzende, in Dampf-form vorliegende Fluor-Verbindung, insbesondere Dichlordifluormethan (CCl_2F_2) in einer Menge von wenigstens 500 g/kg aufgebautes SiO_2 eingeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Fluor-Verbindung in Dampf-form dem zur Aufrechterhaltung der Flamme des Plasmabrenners zugeführten Sauerstoff zugemischt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsprodukt in Form einer Hülle auf einem stabförmigen Träger aus OH-Ionen-freiem synthetischen Quarzglas oder aus synthetischem Quarzglas, dessen Brechungsindex durch Zusatz von brechwerterhöhenden Metall-Ionen erhöht ist, abgeschieden wird, wobei dieser Träger während der Abscheidung in Längsrichtung bewegt und rotiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsprodukt auf einem stabförmigen Träger aus Quarzglas abgeschieden wird, dessen Brechungsindex durch brech-

werterhöhende Metall-Ionen erhöht ist und mit dem Abstand von seiner Achse abnimmt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der zugemischten Fluor-Verbindung während des Abscheidungsverfahrens erhöht oder erniedrigt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Fluor-Verbindung mit zunehmender Dicke der Hülle erhöht wird.
7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen induktionsgekoppelten Plasmabrenner mit drei konzentrisch zueinander angeordneten, abgestuften Quarzglasrohren, von denen das äussere Rohr das längste und das innere Rohr das kürzeste ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohre in einer Metallfassung gegeneinander und gegen die Aussenatmosphäre abgedichtet gehalten sind.
9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 7 und/oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das äussere und das mittlere Rohr jeweils an eine Leitung zur Zufuhr eines Trenngases, insbesondere von Sauerstoff, angeschlossen sind.
10. Verwendung des nach dem Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellten Fluor-dotierten synthetischen Quarzglases als Werkstoff für den Mantel einer Lichtleitfaser.

9
Leerseite





This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**